

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3907048 A1

⑯ Int. Cl. 4:

C04B 35/46

C 04 B 35/80

C 04 B 35/82

F 02 F 3/00

F 01 N 7/16

DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Aktenzeichen: P 39 07 048.4  
⑯ Anmeldetag: 4. 3. 89  
⑯ Offenlegungstag: 26. 10. 89

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯  
07.04.88 DE 38 11 611.1

⑯ Anmelder:  
Feldmühle AG, 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:

Dworak, Ulf, Dipl.-Min. Dr., 7066 Baltmannsweiler,  
DE; Fingerle, Dieter, Dipl.-Ing. Dr., 7311 Hochdorf,  
DE; Voigt, Reinhard, Dipl.-Min. Dr., 4150 Krefeld, DE

⑯ Sinterformkörper mit einer Matrix auf Basis von Aluminiumtitantitanat und in der Matrix verteilten anorganischen Fasern

Eine Ausgangsmischung zur Herstellung eines Sinterformkörpers mit einer Matrix auf Basis von Aluminiumtitantitanat und in der Matrix verteilten anorganischen Fasern besteht aus einer ersten Pulverkomponente, die mindestens zu 60 Gew.-% aus Aluminiumtitantitanat, Rest: Aluminiumoxid, Titanoxid und Mullit sowie bis zu maximal 1 Gew.-% oxidischer Verunreinigungen besteht, einer zweiten Pulverkomponente aus 0,1 bis 8 Gew.-% Siliziumdioxid sowie ggf. als weiteren Mischungskomponenten: 0 bis 3 Gew.-% Magnesiumoxid, 0 bis 3 Gew.-% monoklinem Zirkoniumoxid und ferner aus 1 bis 30 Vol.-% anorganischen Fasern, wobei der Sinterformkörper drucklos gesintert ist.

DE 3907048 A1

DE 3907048 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Sinterformkörper gemäß dem Gattungsbegriff des Patentanspruches 1, Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des erfindungsgemäßen Sinterformkörpers.

Aus der DE-PS 25 49 256 ist ein Sinterformkörper zur Wärmeisolierung von Abgasleitungen bekannt, der aus 30 bis 60 Vol.-% Aluminiumoxid und 70 bis 40 Vol.-% Tonerde-Silikat-Fasern besteht. Der Sinterformkörper ist bei 1200 bis 1550°C gesintert. Als Nachteil dieses bekannten Sinterformkörpers muß die relativ hohe thermische Ausdehnung — verursacht durch das verwendete Aluminiumoxid — angesehen werden.

Gemäß der US-PS 45 43 345 wurde auch bereits vorgeschlagen, die Festigkeit von durch Heißpressen hergestellten Sinterformkörpern, deren Matrix aus Aluminiumoxid, Mullit oder Borcarbid besteht, durch Zusatz von 5 bis 60 Vol.-% Siliciumcarbidwhiskern zu verbessern. Wenngleich hier eine Verbesserung der Festigkeit erwartet wird, so ist doch davon auszugehen, daß diese bekannten Sinterformkörper bei hohen Temperaturen trotz der zugefügten Verstärkungsfasern infolge der hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der zur Herstellung der Matrix verwendeten Werkstoffe eine unerwünscht hohe innere Spannung aufweisen.

Entsprechend der EP-OS 1 75 329 wurde zur Herstellung eines auf Basis auf feinkristallinem Cordierit hergestellten keramischen Formkörper als Zusatzphase Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Mullit, Zirkonsilikat oder Borcarbid vorgeschlagen. Die genannten Zusatzphasen, die allein oder in Abmischung angewendet werden können, können auch in Form von sogenannten Whiskern, d. h. monokristalinen Fasern vorliegen. Die angegebenen Werte für den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten liegen bei  $3 \text{ bis } 6 \times 10^{-6}/\text{K}$  und damit zwar geringer als z. B. der Wert von Aluminiumoxid, gleichzeitig stellt sich jedoch ein höherer E-Modul ein, dessen Nachteil für verschiedene Anwendungsbereiche bekannt ist.

In der DE-OS 35 18 844, die im wesentlichen auf eine hochfeste Matrix aus TZP bzw. PSZ-ZrO<sub>2</sub> ggf. in Abmischung mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abstellt, wird ebenfalls der Zusatz von Fasern, die ganz oder teilweise aus Whiskern bestehen, beschrieben und die erreichte Festigkeit u. a. darauf zurückgeführt, daß durch den Zusatz von ZrO<sub>2</sub> bzw. HfO<sub>2</sub>, das bei der Abkühlung nach dem Sintern in die monokline Modifikation umwandelt und zu mindestens 20 Vol.-% im Sinterformkörper in der letztgenannten Modifikation vorliegt, die in die Matrix eingelagerten Whisker unter hohe Zugspannungen gesetzt werden. Diese bekannten Sinterformkörper werden durch Heißpressen bei relativ hohen Temperaturen, Beispiele: 1350 bis 1600°C, hergestellt, so daß ihre Formgebung auf einfache Geometrien beschränkt ist. In dieser Schrift wird Aluminiumtitannat neben verschiedenen anderen Matrixwerkstoffen genannt, die eine wesentlich höhere Festigkeit aufweisen. Wie eigene Untersuchungen gezeigt haben, führt das beschriebene Wirkungsprinzip bei einer im wesentlichen aus Aluminiumtitannat gebildeten Matrix nicht zur Ausbildung von hochwarmfesten Sinterformkörpern. Dies erklärt sich voraussichtlich dadurch, daß Aluminiumtitannat im Gegensatz zu einer z. B. aus Zirkoniumoxid bestehenden Matrix über eine wesentlich geringere Festigkeit verfügt und dadurch bei der Umwandlung des in tetragonaler Modifikation eingelagerten Zirkoniumoxids in die monokline Modifika-

tion infolge der dabei eintretenden Volumenverzögerung die Aluminiumtitannatmatrix der einsetzenden Druckspannung nicht standhält und es hierbei zu Rissen kommt, die die Biegebruchfestigkeit des Sinterformkörpers reduzieren.

Die Verwendung von silikathaltigem Aluminiumtitannat, z. B. zur Auskleidung von Abgasleitungen wurde bereits in der DE-OS 27 50 290 vorgeschlagen. Die verwendete Ausgangsmischung zur Herstellung der Sinterformkörper besteht dabei aus 50 bis 60 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40 bis 45 Gew.-% TiO<sub>2</sub>, 2 bis 5 Gew.-% Kaolin und 0,1 bis 1 Gew.-% Magnesiumsilikat. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die bei Temperaturen von 1400°C gesinterten Formkörper eine vielfach noch nicht ausreichende Festigkeit aufweisen.

In einem noch sehr jungen Vorschlag gemäß der DE-PS 37 06 209 wurde von der Anmelderin auch ein Sinterformkörper auf Basis von Aluminiumtitannat vorgeschlagen, dessen Ausgangsmischung aus Aluminiumoxid und Titanoxid in einem sehr engen Mischungsverhältnis besteht, wobei die Ausgangsmischung außerdem noch 3 bis 5 Gew.-% Quarz und nicht mehr als 0,2 Gew.-% Verunreinigungen aufweist.

Die Erfindung will einen Sinterformkörper zur Verfügung stellen, der unter Beibehaltung der guten Isolierungswirkung, wie sie die bekannten Aluminiumtitannatformkörper aufweisen, über eine verbesserte Festigkeit, insbesondere über eine höhere Bruchzähigkeit verfügt und daher auch in komplizierter Geometrie, wie sie z. B. bei den sogenannten Hosenportlinern vorliegt, hergestellt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe sieht die Erfindung bei einem Sinterformkörper gemäß dem Gattungsbegriff des Patentanspruches 1 dessen kennzeichnende Merkmale vor.

Bevorzugte Ausführungsformen des Sinterformkörpers sind durch die Patentansprüche 2 und 3 gekennzeichnet. Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sinterformkörpers sind in den Patentansprüchen 4 und 5 angegeben, wobei sich eine vorteilhafte Verfahrensausgestaltung aus dem Patentanspruch 6 ergibt. Vorteilhafte Verwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Formkörpers sind durch den Patentanspruch 7 gekennzeichnet.

Die hervorragende Eignung des erfindungsgemäßen Sinterformkörpers ist insofern überraschend, als die Biegebruchfestigkeit nur geringfügig über den Werten der bekannten Sinterformkörper liegt und der Sinterformkörper darüber hinaus auch noch einen höheren Elastizitätsmodul aufweist. Voraussichtlich erklärt sich die gute Eignung des erfindungsgemäßen Sinterformkörpers dadurch, daß trotz der unter Beanspruchung auftretenden Risse, wie sie bei Sinterformkörpern auf Basis von Aluminiumtitannat in einer unvermeidbaren Weise entstehen, die Funktionstüchtigkeit des Sinterformkörpers dadurch erhalten bleibt, daß die anorganischen Fasern die Risse gewissermaßen überbrücken und den Werkstoff dadurch zusammenhalten, wobei natürlich eine ganz wesentliche Voraussetzung ist, daß die Fasern eine ausreichende Länge aufweisen, um die in einer spezifischen Breite auftretenden Risse überbrücken zu können.

Es hat sich nun gezeigt, daß durch die Ausgangsmischung, in der das Aluminiumtitannat bereits zumindest zu 60 Gew.-% als solches vorliegt und nicht wie üblich in Form seiner Ausgangskomponenten Aluminiumoxid und Titanoxid enthalten ist und durch den gezielten Zusatz von oxidischen Verbindungen des Siliciums, wie

z. B.  $\text{SiO}_2$ , sowie durch den Zusatz von vorzugsweise un behandelten oder oberflächenvergüteten anorganischen Fasern, die ganz oder teilweise aus sogenannten Whiskern bestehen können, eine bessere Biegebruchfestigkeit erzielt werden kann. Gleichzeitig wird aber die hervorragende Isolierfähigkeit der bekannten Aluminiumtitanaformkörper und ein niedriger thermischer Längenausdehnungskoeffizient beibehalten.

Eine weitere Verbesserung der Festigkeit ist durch Zusatz von monoklinem Zirkoniumoxid möglich. Dieser Zusatz bewirkt eine höhere Dichte. Auch der Zusatz von Magnesiumoxid oder von zu Magnesiumoxid umsetzbaren Verbindungen kann eine weitere Verbesserung der Festigkeit bewirken.

Durch die Verbesserung der Festigkeit im Vergleich zu den bekannten Aluminiumtitanaformwerkstoffen ist es möglich, die Sinterformkörper ohne Anwendung des Heißpreßverfahrens herzustellen und trotzdem eine ausreichende Festigkeit zu erhalten. Die höhere Festigkeit ermöglicht auch die Herstellung von Sinterformkörpern in komplizierter Geometrie, wobei ein weiterer Vorteil darin besteht, daß die Wanddicke, die bisher aus Gründen der Bauteilfestigkeit relativ hoch zu wählen war, reduziert werden kann.

Beim Verfahren zur Herstellung der Sinterformkörper werden vorzugsweise wäßrige Mahlschlicker angewendet, es können aber auch alkoholische Mahlschlicker angewendet werden, bzw. können Mischungen aus Wasser und Alkohol Verwendung finden.

Eine wesentliche Bedeutung kommt der Sintertemperatur von nicht mehr als 1100°C zu, da nur dadurch erreicht wird, daß eine Reaktion zwischen z. B. Fasern aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$  mit dem sich oberhalb von 1100°C zersetzen Aluminiumtitana vermieden wird und die Fasern auch nach Abschluß des Sinterprozesses als solche vorliegen, um ihre Funktion erfüllen zu können.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erklärung der Erfindung.

#### Beispiel 1

40

Rohstoffe: Ausgangsmischung aus 99 Gew.-% Aluminiumtitana, 0,15 Gew.-% Siliciumdioxid, Rest: oxidische Bestandteile:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Mullit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ , anorganische Fasern: mit 7 Gew.-%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisierte Zirkoniumoxidfaser, Faserlänge 500 bis 1000  $\mu\text{m}$ .

1,7 kg des vorstehend beschriebenen Pulvers werden mit 0,5 l Wasser versetzt und mit 7,5 kg Mahlkugeln aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eines Durchmessers von ca. 1 cm in einer Schwingmühle 16 h aufgemahlen. Nach Trocknung des Mahlschlickers folgt in einem zweiten Verfahrensschritt ein weiterer Mahlgang, jedoch trocken, im übrigen aber entsprechend den vorstehend genannten Verfahrensbedingungen. Die Vermischung des trockenen Pulvers mit den Fasern wird wie nachstehend beschrieben vorgenommen:

Zunächst werden die anorganischen Kurzfasern deglomieriert und 30 g der deglomierteren Faser zusammen mit 270 g des gemahlenen Pulvers unter Zusatz von 6 g Polyäthylenglykol und 250 ml Alkohol in einem 2 l Mahlbehälter bei 100 U/min unter Zusatz von 1000 g Mahlkugeln aus Aluminiumoxid für 24 h einer Rotationsmahlung unterworfen. Nach Abschluß der Mahlung wird der Alkohol durch Trocknung bei Raumtemperatur entfernt.

Das erhaltene Produkt wird erneut aufgemahlen und mit einem Preßdruck von 1000 bar ein Formkörper verpreßt. Der erhaltene Grünkörper wird 2 h bei 1050°C

gesintert.

#### Beispiel 2

5 Es wird die gleiche Ausgangsmischung wie in Beispiel 1 verwendet. Als anorganische Fasern werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fasern mit einem Querschnitt von 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$  und einer Länge von 300 bis 500  $\mu\text{m}$  eingesetzt.

10 1,7 kg des in Beispiel 1 beschriebenen Ausgangspulvers werden mit 0,5 l destilliertem Wasser versetzt und in einer Schwingmühle 12 h zusammen mit 7,5 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlkugeln eines durchschnittlichen Durchmessers von 1 cm aufgemahlen. Dem fertigen Mahlschlicker werden 190 g deglomierter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fasern zugesetzt und unter Verwendung eines Verflüssigers ein 75%iger Schlicker eingestellt, der einer 24stündigen Rotationsmahlung unterworfen wird. Anschließend wird die Gießfähigkeit eingestellt und durch Formgebung mittels des sogenannten Schlickergusses in einer Gipsform ein Körper gebildet. Nach Vortrocknung und Entformung wird der Grünkörper 2 h bei 1080°C gesintert.

#### Patentansprüche

1. Sinterformkörper mit einer Matrix auf Basis von Aluminiumtitana und oxidischen Siliciumverbindungen sowie in der Matrix verteilten vielkristallinen und/oder monokristallinen anorganischen Fasern, gekennzeichnet durch die Kombination der nachfolgenden Merkmale:

1. die Ausgangsmischung zur Herstellung der Matrix umfaßt

a) eine mindestens zu 60 Gew.-% aus Aluminiumtitana,  
Rest: Aluminiumoxid, Titanoxid und Mullit sowie bis zu maximal 1 Gew.-% oxidischer Verunreinigungen bestehende erste Pulverkomponente

b) eine aus 0,1 bis 8 Gew.-% Siliciumdioxid bestehende zweite Pulverkomponente, wobei sich die erste und zweite Pulverkomponente auf mindestens 94 Gew.-% der Ausgangsmischung ergänzen und die Ausgangsmischung

c) als weitere Mischungskomponenten:  
0 bis 3 Gew.-% Magnesiumoxid,  
0 bis 3 Gew.-% monoklines Zirkoniumoxid enthält,

2. der Gehalt der anorganischen Fasern — bezogen auf den Sinterformkörper — liegt zwischen 1 bis 30 Vol.-%,

3. der Sinterformkörper ist drucklos gesintert.

2. Sinterformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Fasern aus Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid vom TZP- oder PSZ-Typ, Mullit, Cordierit, oder aus Glas bestehen.

3. Sinterformkörper nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Fasern in einer Menge von 5 bis 20 Vol.-% im Sinterformkörper enthalten sind.

4. Verfahren zum Herstellen eines Sinterformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mahlschlicker hergestellt wird aus:

einer ersten Pulverkomponente, bestehend aus mindestens 60 Gew.-% Aluminiumtitana,  
Rest: Aluminiumoxid, Titanoxid und Mullit sowie bis zu 1 Gew.-% oxidischer Verunreinigungen,

einer zweiten Pulverkomponente, bestehend aus 0,1 bis 8 Gew.-% Siliciumdioxid, wobei sich die erste und zweite Pulverkomponente auf mindestens 94 Gew.-% der Mahlschlickerzusammensetzung ergänzen und dem Mahlschlicker als weitere Pulverkomponenten:

0 bis 3 Gew.-% Magnesiumoxid oder 10  
0 bis 3 Gew.-% monoklines Zirkoniumdioxid sowie anorganische Fasern in einer Menge, die bezogen auf den Sinterformkörper 1 bis 30 Vol.-% entspricht, zugegeben werden, die entstandene Mischung getrocknet oder granuliert wird.

aus dem getrockneten Pulver oder dem Granulat ein Grünkörper formgepreßt 15 und bei Temperaturen von nicht mehr als 1100°C drucklos gesintert wird.

5. Verfahren zum Herstellen eines Sinterformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mahlschlicker hergestellt 20 wird aus:

einer ersten Pulverkomponente, bestehend aus: 25  
mindestens 60 Gew.-% Aluminiumtititanat, Rest: Aluminiumoxid, Titanoxid und Mullit sowie bis zu 1 Gew.-% oxidischer Verunreinigungen, einer zweiten Pulverkomponente aus 0,1 bis 8 Gew.-% Siliciumdioxid, wobei sich die erste und zweite Pulverkomponente auf mindestens 94 Gew.-% der Mahlschlickerzusammensetzung ergänzen und dem Mahlschlicker als weitere Pulverkomponenten

0 bis 3 Gew.-% Magnesiumoxid oder 35  
0 bis 3 Gew.-% monoklines Zirkoniumdioxid sowie anorganische Fasern in einer Menge, die bezogen auf den Sinterformkörper 1 bis 30 Vol.-% entspricht, zugegeben werden, und aus dem Mahlschlicker ein Grünkörper formgegossen wird, der vorgetrocknete Grünkörper entformt und anschließend bei Temperaturen von nicht mehr als 40 1100°C zu einem Sinterformkörper drucklos gesintert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Mahlschlicker nach Abschluß der Mahlung ein temporäres Bindemittel zugesetzt wird.

7. Verwendung des Sinterformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Kolbenmulde für den Hubkolben eines Verbrennungsmotors oder als Auskleidung einer Abgasleitung bei einem Verbrennungsmotor.